

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-29852

(43)公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
C 2 3 C 14/20

識別記号

F I  
C 2 3 C 14/20

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-205349

(22)出願日 平成9年(1997) 7月14日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋 1 丁目 5 番15号

(72)発明者 鈴木 孝典

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルム-金属薄膜の複合フィルムの製造方法

(57)【要約】

【目的】ポリイミドフィルムと金属薄膜の接着力を改善し、かつ、接着剤を使用しないでポリイミドフィルム-金属薄膜の複合フィルムを製造する方法を提供する。

【構成】ポリイミドフィルム-金属薄膜の複合フィルムの製造方法は、ポリイミドフィルムの表面をプラズマ処理する工程、プラズマ処理したポリイミドフィルムをイミダール基を含むシランカップリング剤のイミダゾールシラン溶液でカップリング処理する工程、およびカップリング処理したポリイミドフィルム表面に金属をスパッタリングまたは蒸着することによって金属薄膜を形成する工程よりなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリイミドフィルムの表面をプラズマ処理する工程、該プラズマ処理したポリイミドフィルムをイミダゾール基を含むシランカップリング剤のイミダゾールシラン溶液でカップリング処理する工程、および該カップリング処理したポリイミドフィルム表面に金属をスパッタリングまたは蒸着することによって金属薄膜を形成する工程よりなることを特徴とするポリイミドフィルム-金属薄膜の複合フィルムの製造方法。

【請求項2】プラズマ処理を、高周波(13.56MHz)出力が5Wから100W、圧力が6.7Paから266Pa、および照射時間が0.2秒から120秒の条件とする請求項1記載のポリイミドフィルム-金属薄膜の複合フィルムの製造方法。

【請求項3】カップリング処理が、メタノール、エタノールまたは水に溶かしたイミダゾールシラン溶液に浸しておこなうことを特徴とする請求項1記載のポリイミドフィルム-金属薄膜の複合フィルムの製造方法。

【請求項4】前記金属薄膜とカップリング処理剤との間に錯体が形成されていることを特徴とする請求項1記載のポリイミドフィルム-金属薄膜の複合フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリイミドフィルム-金属薄膜の複合フィルムの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】耐熱性高分子の中でポリイミドに代表される芳香族ポリマーは、スーパーエンジニアリングプラスチックとして最良のものとされている。その特性としては、耐熱性、難燃性、機械的強度、寸法安定性、耐薬品性、電気特性などの熱的、物理的、化学的および電気的特性が優れ、さらに信頼性も高いために、宇宙・航空機・自動車、エレクトロニクス、ガス分離膜など種々の先端産業への用途展開が期待されている。従来技術によるポリイミド等の芳香族ポリマーのフィルムと金属薄膜との複合フィルムの製造方法は、ポリイミドフィルムと金属薄膜を接着剤で貼り合わせるような手段でおこなわれていた。

【0003】しかしながら前記芳香族ポリマーは結晶性が高く、そのため表面が不活性であるので複合化の際に金属薄膜との接着力が弱く、芳香族ポリマーの長所を充分活用した複合材料の形成が困難であり、芳香族ポリマー固有の耐熱性の活用も制限されているのが現状である。

【0004】この問題は、ポリイミドフィルムをベースとしたフレキシブルプリント配線基板(FPC)に例を見ることができる。現状のFPCは、ポリイミドフィルム表面の密着力の弱さを接着剤を用いることでカバーするために、ポリイミドフィルム/接着剤/銅薄膜の三層

構造になっているものがほとんどである。この三層FPCには接着性、耐熱性、コンタミネーションおよび信頼性で問題点がある。問題点の具体例は次の通りである。

1) 用いている接着剤の耐熱性が、ポリイミドフィルムに比べて低い。たとえば、生産能率を上げるために製造ラインをスピードアップする場合には、半田付け工程の設定温度を高くすればよいが、接着剤の耐熱温度が低い理由で半田付け工程温度を低めにしか設定できないため、能率アップができない。

2) 電子機器の高密度化、高速化、軽薄短小化が進められている世の中の趨勢において、FPCなどを用いた実装技術も高密度実装化へと進んでいる。その結果、従来では起こり得なかった接着剤中への銅のマイグレーションの問題が起こりつつある。

3) さらにFPCの多層化を図る場合には、接着剤を用いると、工程を複雑化するだけでなく、各層間の電氣的接合が生じてスルーホールメッキの信頼性の問題が起こる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】今後、FPCはより小さく、より薄くとコンパクト化の一途をたどる電子技術において、導体の幅は狭く、厚さは薄くする必要がある。銅にも電気抵抗があり、これに電流を流せば当然熱が発生する。この発生熱量は放熱されなければ温度は無制限に上昇し、素子あるいは絶縁を破壊する。通常は放熱と発熱がうまくバランスしてある一定温度になる。例えば、銅箔35 $\mu$ m、幅0.15mmに400mAの電流を通すと、温度は約75℃上昇する。これは単純な導体の場合であり、さらに細密な回路になるとかなり高温まで上がると予想され、耐熱特性がますます要求されている。

【0006】本発明は、機器や部品の高機能化、高集積化に伴ったプリント基板材料の二層FPCを例として行い、耐熱性高分子フィルムに接着剤を用いない方法として、ポリイミドフィルム表面に金属薄膜を形成する技術を確立し、FPCだけでなくTAB(テープオートメーティッドボンディング)、さらには液晶ディスプレイ、ハイビジョンなど大型パネルの電極膜などの導電性複合フィルム、発熱体用フィルムなど、電気、電子産業への応用に供する製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであって、ポリイミドフィルムと金属薄膜との間に接着剤層を設けずに、ポリイミドフィルムと金属薄膜の接着力を改善する方法を提供することにある。すなわち、本発明は、ポリイミドフィルムの表面をプラズマ処理する工程、該プラズマ処理したポリイミドフィルムをイミダゾール基を含むシランカップリング剤のイミダゾールシラン溶液でカップリング

処理する工程、および該カップリング処理したポリイミドフィルム表面に金属をスパッタリングまたは蒸着することによって金属薄膜を形成する工程よりなることを特徴とするポリイミドフィルム-金属薄膜の複合フィルムの製造方法に関する。

【0008】ポリイミドフィルムの表面にプラズマ処理およびカップリング処理する工程について、以下に詳述する。本発明で使用するポリイミドフィルムは、市販されている、たとえば、東レ・デュポン社製；商品名カプトン200H、宇部興産社製；商品名ユーピレックス75S等が使用できる。本発明によるプラズマ処理は、たとえば、図1のような平行平板電極型プラズマ装置を用いて行うことができる。すなわち、図1のベルジャー1内は、密閉された空間であり、プラズマ処理時に減圧されて一定圧力に保たれる。該ベルジャー1は、互いに平行に配置された2つの電極板2を有し、電極板2の下部電極板上に前記のポリイミドフィルム3を置き、高周波電源4によって電極間に電圧をかけてプラズマ雰囲気を作り出し、該プラズマ雰囲気下でガス供給路5よりガスを供給して、該フィルムを処理するものである。なお、6は上部電極板を支えるための電極支柱であり、7はベルジャー内のガスを排気するための排気口である。

【0009】図1のプラズマ装置の要部は、ガラス製ベルジャー1の内部に2枚のアルミニウム製電極板2（150mm×150mm×5mm）を電極間距離60mmに固定し、電極間中央に、試料を載せるステンレス製メッシュ板8を固定したものである。処理ガスは、電極間中央に固定したノズルからなるガス供給路5より流入させる。ガス流量調節系は、マスフローコントローラーを用いて排気量を調節する。排気系は、油回転ポンプおよび油拡散ポンプを反応器に直列に組み合わせて使用する。

【0010】本発明において使用できるプラズマ処理用ガスは、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、乾燥空気、アルゴンガス、ヘリウムガス、アンモニアガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガスの中から選ばれる少なくとも一種のガスである。

【0011】本発明において、プラズマ処理での高周波（13.56MHz）電源の出力は、3W～200Wの範囲内、好ましくは5～100Wの範囲内に設定する。出力が200Wより大きいとプラズマ処理の出力が強すぎてポリイミドフィルムが劣化し、一方、3W未満である場合、プラズマが発生しない。

【0011】本発明において、プラズマ処理圧力は、好ましくは6.7Pa～266Paの範囲内に設定する。圧力が前記範囲外であるとプラズマが発生しにくく処理効果が薄い。

【0012】本発明において、プラズマ処理照射時間は、0.1秒～300秒の範囲内、好ましくは0.2秒～120秒の範囲内に設定する。時間が0.1秒未満で

あると処理効果が薄く、一方、300秒より長いとポリイミドフィルムが劣化する。

【0013】本発明で使用するプラズマ処理装置は、前記の平行平板電極型プラズマバッチ処理装置に限らず、フィルムの巻出し、巻取りが真空槽内部に設置してあるプラズマ連続処理装置、あるいはフィルムの巻出し、巻取り機構が外部にあるエア-トゥ-エア方式などのプラズマ処理装置を適用して行うことが可能であって、プラズマ処理装置の種類は特に限定しない。

【0014】本発明によるプラズマ処理をすることによって、ポリイミドフィルムのイミド環の開裂が起こり、その部位を空気にさらした時に空気中の水分と反応してカルボキシル基、水酸基を生成させ、後工程のシランカップリング剤とのカップリング処理効率を高めることができる。

【0015】本発明によるカップリング処理は、次のようにして行う。プラズマ処理したポリイミドフィルムの表面を、脱気済みのイミダゾールシラン/メタノール溶液中に浸して行う。シランカップリング剤としては、

（株）ジャパンエナジー社製のN-(2-hydroxypropyl-trimethoxypropylether)imidazole（商品名：イミダゾールシランIS-1000）を用いた。イミダゾールシランには次のような特徴がある。イミダゾールシランに含まれているイミダゾール基は金属と配位結合を生じるため、金属と有機物、たとえば高分子などの複合材料の界面における接着力を向上させ、銅あるいは銅合金に対する防錆作用がある。イミダゾールシランは、予めpH5前後に調節したメタノール-水95wt%溶液で1wt%～50wt%に希釈する。この場合、溶媒はメタノールの他にエタノール、水が使用できるがその他ブタノール、2-ブトキシエタノール等イミダゾールシランとの相溶性があれば特に限定されない。

【0016】イミダゾールシランをポリイミドフィルム表面に導入するためには浸漬法を用い、前述のイミダゾールシランのメタノール-水95wt%溶液にプラズマ処理したポリイミドフィルムを1分間浸し、引き上げた後110℃で90分間乾燥して加熱脱水によるカップリング反応をさせる。その後、超音波洗浄器等を使用してメタノールで未反応のイミダゾールシランを洗い流し、再度乾燥して試料とする。

【0017】本発明によるプラズマ処理、およびカップリング処理したポリイミドフィルム表面上に金属薄膜を形成するには、金属をスパッタリングまたは蒸着することによって形成する。これによってポリイミド表面にポリイミダゾールシランの金属錯体が形成され、ポリイミドフィルムと金属薄膜との密着性が優れるようになり、同時に耐熱性、耐湿性向上も促進できる。ここで云う金属とは、銅、クロム、ニッケル、パラジウムなどである。ここで使用するスパッタリング装置または蒸着装置は、一般的な装置が使用でき、装置の種類は特に限定し

ない。この後、金属薄膜の厚みを更に必要とする場合には電解メッキにより行い、所望のポリイミド-金属薄膜の複合フィルムとすることができる。

#### 【0018】

【実施例】以下、さらに本発明を実施例を以て説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

図1のプラズマ処理装置を用いて、ポリイミドフィルム（東レ・デュボン社製商品名；カプトン200H、厚さ50 $\mu$ m）をアルゴンガスでプラズマ処理した。ポリイミドフィルムは、幅10mm×長さ75mmに切断して単片シートとなし、アセトンで10分間超音波洗浄をした後、真空乾燥を行って表面を清浄化した。プラズマ処理は、図1の装置を使用しメッシュ板8の上に前記ポリイミドフィルムを載置し、ベルジャー1内圧力を0.13Paに一度減圧し、その後、アルゴンガスを流量10cm<sup>3</sup>（STP）/minで流入させ、系内圧力を13.56MHzの高周波出力25W、圧力13.3Pa、照射時間10秒の条件でプラズマ処理を行った。プラズマ処理したポリイミドフィルムを一度空気中に出した後、イミダゾールシランIS-1000をメタノール-水95wt%溶液で3wt%に希釈した溶液中に、室温雰囲気下で浸した。該ポリイミドフィルムを1分間浸した後、引き上げ110℃で90分間乾燥し、カップリング反応させた。その後、超音波洗浄器を使用してメタノールで未反応イミダゾールシランを洗い流し、再度乾燥してカップリング処理した試料を作製した。

#### 【0019】実施例2

実施例1と同様の装置を用い、また同じポリイミドフィルムを用いてプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件は13.56MHzの高周波出力10W、圧力13.3Pa、照射時間10秒であった。その後、実施例1と同様にイミダゾールシランによりカップリング処理した試料を作製した。

#### 【0020】実施例3

実施例1と同様の装置を用い、また同じポリイミドフィルムを用いてプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件は13.56MHzの高周波出力25W、圧力13.3Pa、照射時間40秒であった。その後、実施例1と同様にイミダゾールシランによりカップリング処理した試料を作製した。

#### 【0021】実施例4

実施例1と同様の装置を用い、また同じポリイミドフィルムを用いてプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件は13.56MHzの高周波出力25W、圧力13.3Pa、照射時間120秒であった。その後、実施例1と同様にイミダゾールシランによりカップリング処理した試料を作製した。

#### 【0022】実施例5

実施例1と同様の装置を用い、また同じポリイミドフィルムを用いてプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件は13.56MHzの高周波出力25W、圧力13.3Pa、照射時間10秒であった。その後、イミダゾールシランのカップリング処理を次の条件で行った。イミダゾールシランIS-1000をメタノール-水95wt%溶液で30wt%に希釈した溶液中に1分間浸し、その後は実施例1と同様にしてカップリング処理した試料を作製した。

#### 【0023】実施例6

実施例1と同様の装置を用い、また同じポリイミドフィルムを用いてプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件は13.56MHzの高周波出力25W、圧力266Pa、照射時間10秒であった。その後、実施例1と同様にイミダゾールシランによりカップリング処理した試料を作製した。

#### 【0024】実施例7

実施例1と同様の装置を用い、また同じポリイミドフィルムを用いてプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件は13.56MHzの高周波出力100W、圧力13.3Pa、照射時間10秒であった。その後、実施例1と同様にイミダゾールシランによりカップリング処理した試料を作製した。

#### 【0025】比較例1

実施例1と同様の装置を用い、また同じポリイミドフィルムを用いてプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件は高周波出力25W、圧力13.3Pa、照射時間10秒であった。その後のカップリング処理は行わない比較用の試料を作製した。

#### 【0026】比較例2

プラズマ処理およびカップリング処理を行わず、実施例1で使用するポリイミドフィルムをそのまま比較用の試料とした。

【0027】プラズマ処理したポリイミドフィルム表面にイミダゾールシランをカップリング処理したもの、

（実施例1～7）、さらにはプラズマ処理のみ実施してカップリング未処理のもの（比較例1）、および両者とも未処理のもの（比較例2）の各サンプルを、蒸着装置（真空理工社製、VPC-250FA型）を用いて銅を蒸着（厚み：2,000オングストローム）した。この銅蒸着面に、図2に示すように、接着剤を介して厚み5mm程度のアルミニウム板を貼り、各サンプル10mm×75mmの複合フィルムにおけるポリイミドフィルム（図2のポリイミドフィルム11）と該銅蒸着面との180℃剥離強度をJIS K 6854に基づき測定して、実施例1～7および比較例1～2を比較した。なお、図2中、11はポリイミドフィルムであり、そのカップリングによる表面改質部12の上に蒸着銅の薄膜13が形成されている。14、15は各々接着剤層とアルミニウム板である。ここで用いた接着剤は日本エイブ

ルスティック社製のエポキシ接着剤（商品名；エイブル  
ボンド868-7UNF）であり、これを圧力1kg/  
cm<sup>2</sup>、温度25℃の条件下で24時間硬化させた。

【0028】剥離試験の結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	剥離強度 [N/5mm]
実施例1	6.5
実施例2	6.3
実施例3	5.7
実施例4	5.2
実施例5	4.9
実施例6	3.0
実施例7	4.2
比較例1	1.2
比較例2	0.5

【0030】表1から明らかなように、カップリング処理した実施例1～7はカップリング未処理の比較例1～2より剥離強度が大きく、したがって接着力はより優れていることが確認された。なお、ポリイミドフィルム側とアルミニウム板側のそれぞれの剥離面を電子顕微鏡写真で観察したところ、比較例2の場合は、ポリイミドフィルム側には銅は残らずすべてアルミニウム板側に移っており、また他のサンプルにおいては、ポリイミドフィルム側およびアルミニウム板側の両面に銅薄膜の層間剥離の残痕の大きさが、比較例1、実施例6、実施例7、実施例5、実施例4、実施例3、実施例2、実施例1の順に小さく、均一に生じていることが判り、本発明の効果を確認した。

【0031】また、200℃の高温下で1時間曝して

も、イミダゾールシランを添加した実施例1～7の銅材はほとんど変色しなかったが、カップリング未処理の比較例1～2の銅材はだいたい色に変色してしまい、イミダゾールシランの添加による耐熱性の向上も確認できた。

【0032】

【発明の効果】耐熱性高分子材料、特にポリイミドフィルムをプラズマ処理し、さらにシランカップリング処理によって予め表面改質し、その上に金属薄膜を形成する本発明によれば、特に銅薄膜を用いているプリント基板の場合は、①さらに高温での使用が可能、②ショートトラブルが少ない、③スルーホール形成が容易になる、④回路が小型化できる、などの利点生まれ、新たなスーパーエンジニアリングプラスチックへの応用という技術的效果が生まれる。

【0033】また、回路小型化に伴った製品のコストダウン、接着剤を使用しないことによる材料費の節約、溶剤を用いないために環境汚染防止装置が不要になるなどの経済的效果はきわめて大きい。これらの材料は宇宙・航空機産業よりも、もっぱら民生用機器を中心に展開してきている。また、導電性複合フィルムとしては、特に透明電極フィルム、発熱体フィルムなどのエレクトロニクス・情報産業分野、熱線遮断フィルム、断熱フィルムなどの建設産業分野での実用化が期待できる。

【図面の簡単な説明】

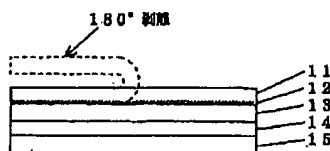
【図1】図1は本発明で使用するプラズマ処理装置の一例を示す。

【図2】図2は剥離試験時のサンプルの貼り合わせ構成を示す。

【符合の説明】

- |             |                     |
|-------------|---------------------|
| 1 ベルジャー     | 11 ポリイミドフィルム        |
| 2 電極板       | 12 カップリング処理による表面改質部 |
| 3 ポリイミドフィルム | 13 蒸着銅薄膜            |
| 4 高周波電源     | 14 接着剤              |
| 5 ガス供給路     | 15 アルミニウム板          |
| 6 電極支柱      |                     |
| 7 排気口       |                     |
| 8 メッシュ板     |                     |

【図2】



【図1】

